0006254129

WPI ACC NO: 1993-045539/199305

Fluorine-contg. water- and oil-repellent anti-staining soiling compsns. - are free of chlorinated solvents and fixing at room temp. on textiles,

carpets, concrete, paper, leather and wood

Patent Assignee: MINNESOTA MINING & MFG CO (MINN)

Inventor: ALLEWAERT K; COPPENS D; FIEUWS F

Patent Family (10 patents, 19 countries)

Patent

Application

Number Kind Date Number Kind Date Update

WO 1993001348 A1 19930121 WO 1992US5531 A 19920629 199305 B AU 199222992 A 19930211 AU 199222992 A 19920629 199321 E

EP 593617 A1 19940427 EP 1992915103 A 19920629 199417 E

WO 1992US5531 A 19920629

AU 653629 B 19941006 AU 199222992 A 19920629 199441 E

JP 6509146 W 19941013 WO 1992US5531 A 19920629 199445 E

JP 1993502300 A 19920629

US 5370919 A 19941206 US 1991728111 A 19910710 199503 E

US 1992973227 A 19921106

EP 593617 B1 19960508 EP 1992915103 A 19920629 199623 E

WO 1992US5531 A 19920629

DE 69210608 E 19960613 DE 69210608 A 19920629 199629 E

EP 1992915103 A 19920629 WO 1992US5531 A 19920629

KR 231226 B1 19991115 WO 1992US5531 A 19920629 200111 E

KR 1994700022 A 19940105

JP 3210336 B2 20010917 WO 1992US5531 A 19920629 200156 E

JP 1993502300 A 19920629

Priority Applications (no., kind, date): US 1992973227 A 19921106; US 1991728111 A 19910710

Alerting Abstract WO A1

Aq. treating compsn. providing water-and-oil-repellency, stain resistance and dry soil resistance to fibrous materials contains in water:

(A) 0.3-30 wt.% water-soluble or -dispersible fluoro-aliphatic

(FA)gp.-contg. poly(oxyalkylene) (POA) cpd(s). with the FA and POA gps. bonded together by heteroatom-contg. gps. and/or organic linking gps.

(B) 0-30 wt.% (so that (A):(B) = 1:20-20:1) solid non-tacky, water-soluble or -dispersible anti-soiling agent which, upon drying, renders the substrate non-tacky and soiling-resistant; and

(C) 0-60 wt.% environmentally-acceptable water-miscible org. solvent(s).

(A) is pref. an oligomer or polymer of formula (FA)sZ((POA)yZ1B)t (I) or (FA)sZ((POA)yZ1B1)yw (II) (where FA = fluoroaliphatic gp. pref. of 3-20C; Z and Z1 = covalent linking gps.; POA = 2-4C alkylene gp.; y = integer (individual cpds.) or (mixts.) of at least 4 (pref. 15-125) or 180 or higher; B = H or monovalent terminal org. gp.; B1 = as for B or a valence bond, with the proviso that at least one B1 is a valence bond interconnecting a Z-bonded POA gp. to another Z; s = integer of 1-25 or higher; t = integer of 1-60 or higher; and w = integer of 1-30 or higher).

Anti-soiling agent (B) is pref. a brittle polymeric resin, styrene/maleic anhydride (MA) copolymer (or salt), vinyl acetate/MA copolymer, colloidal alumina, colloidal SiO2 suspension, polyvinyl pyrrolidone, polycarylate/acrylic acid copolymer, CMC, carboxyl-contg. resin or water-sol MF condensate.

Solvent (C) is pref. a low toxicity, low flammability, evaporable solvent, esp. an alcohol, water-miscible ether, glycol ether, lower ester of a monoalkyl ether, ethylene glycol and/or propylene glycol.

USE/ADVANTAGE - Used on textile fabrics, carpets, concrete, paper, leather or wood, the compsn. being free of chlorinated solvents and drying

at room temp, without the need for a thermal cure

Equivalent Alerting Abstract US A

Prodn. of a fibrous substrate comprises: (1) contacting the fibrous substrate which is a textile fibre or filament, or a finished or fabricated fibrous article, with an aq. treating soln. comprising (a) 0.3-30 wt.% of a water sol. or dispersible fluoroaliphatic radical contg. poly(oxyalkylene) cpd. or a compsn. comprising a mixt. or such poly(oxyalkylene) cpds. having monovalent fluoroaliphatic radical(s) and one or more poly(oxyalkylene) moiety, the fluoroaliphatic radicals and poly(oxyalkylene) moieties being bonded together by hetero atom contg. gps. or organic linking gp. or combinations of such gps.; (b) 0.3-30 wt.% of solid, non-tacky, water-sol. or water dispersible anti-soiling agent which is a brittle polymeric resin, colloidal alumina or colloidal silica and which, upon drying of the compsn. at ambient temp., is capable of rendering the substrate non-tacky and resistant to soiling; and (c) water, with the proviso that the ratio of (a) to (b) be 1-20:20-1 by spraying, dipping, coating, padding, foam or roller coating application or a combination; and (2) allowing the treated substrate to dry at ambient temp..

USE/ADVANTAGE - Imparting oil and water repellency to textiles. Good water- and oil-repellency, stain resistance and dry soil resistance. Chlorinated solvents are not used.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-509146

第3部門第5区分

(43)公表日 平成6年(1994)10月13日

(51) Int.Cl.*	3	納記号 月	宁内整理番号	FI				
D06M 1	5/277	7	199 – 3 B					
C08L 3	3/14 I	.HT 7	921 – 4 J					
71	1/02 I	QC 9	167 – 4 J					
C09K 3	3/18 1	0 2 8	318-4H					
		7	199 – 3 B	D:	21H	1/ 34	E	
			審查請求	未請求	予備額	香醋求 有	(全 12 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	待願平5	- 502300		(71)	出願人	ミネソタマ	アイニングア	ンド マニュフ
(86) (22)出願	日 平成4年	(1992)6月29	日			ァクチャリン	/グ カンパニ・	
(85) 翻訳文提出	日 平成6年	(1994)1月7	E	Ĭ		アメリカ合衆	は国、ミネソタ	55133 - 3427,
(86)国際出願番	号 PCT/	'US 9 2 / 0	5531			セントポール	ルポスト オ	フィス ボック
(87)国際公開番	·号 WO93	/01348				ス 33427,	スリーエム セ	ンター
(87)国際公開日	平成5年	(1993)1月21	. B	(72) §	电明者	ヒューズ,フ	7ランシスカ	
(31)優先権主張	番号 728,	1 1 1				アメリカ合衆	を国、ミネソタ	55133 - 3427,
(32)優先日	1991年7	月10日				セントポール	/、ポスト オ [*]	フィス ポック
(33)優先権主張	国 米国(U	s)				ス 33427		
(81)指定国	EP(A	r, BE, C	H, DE,	(74) (人野为	弁理士 石田	敬 外3年	各)
DK, ES, F	R. GB, GR	, IT, LU	, MC, N					
L, SE), A	J, CA, JP,	KR						
								最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フルオロケミカル樹水性および樹油性処理組成物

(57)【要約】

本発明は、0.3~30重量%のフルオロ脂肪族基含 有ポリ(オキシアルキレン)化合物、0.3~30重量 %の耐汚染剤、並びに0~60重量%の環境上許容でき る水混和性有機溶剤および水、を含む処理組成物に関す る。この処理組成物は優れた撥水および撥油性、耐汚染 性並びに耐乾燥汚染性を繊維布帛、カーペット、コンク リート、紙、皮革および羊毛に付与するために用いられ る。

請求の範囲

- 1. 潜水および掃油性、耐汚染性並びに耐能嫌汚染性を維維材料 に付与するための水性処理組成物であって、胴配の組成物は、
- a) 0.3~30重量%の水溶性または水分散性フルオロ脂肪族基合有ポリ(オキシアルキレン)化合物、または、一つ以上の一価のフルオロ脂肪族基および一つ以上のポリ(オキシアルキレン)部分を有するこのようなポリ(オキシアルキレン)化合物の混合物を含む組成物であって、前記のフルオロ脂肪族基およびポリ(オキシアルキレン)部分がヘテロ原子含有基もしくは有機結合基またはこのような高の組み合わせにより結合されているような化合物または組成物、および、
- b) 0.3~30重量%の固体で、不粘着性で、水溶性または水分 酸性の耐汚染剤であって、組成物の乾燥時に基材を不粘着性で耐汚 染性にすることができる耐汚染剤、および、
- c)水、

を含み、但し、成分 (a) の成分 (b) に対する比は 1:20~2 0:1であるような組成物。

- 2.60 重量%の少なくとも一種の環境上許容できる水混和性有機溶剤を含む緯収項|に記載の処理組成物。
- 3. フルオロ語防族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物が一 修式。
- (R,), Z [(R'), Z' B], [[(R,), Z [(R'), Z' B'],] - [[] (CET.
- R,はフルオロ脂肪族基であり、

乙は、R、および(R²),部分が共有結合的に結合されている結

- (c) CH, = C (CH,) COO (CH, CH, O),,COC (CH,) = CH,
- のコポリマーである請求項(に記載の処理組成物。
- 7、 a: (b+c) の重量比が1:1であり、b:cが3:1である関求項1に記載の処理組成物。
- 8、水混和性有機溶剤が低い寒性および引火性並びに適用後に除去されうるように適切な蒸発速度を育する精水項2に記載の処理組成体
- 9. 水混和性有機溶剤がアルコール、水混和性エーテル、グリコールエーテル、(モノアルギルエーテル、エチレングリコールまたはプロピレングリコール)の低級エステル、およびそれらの混合物である精水項2に記載の処理組成物。
- 10. 財汚染剤が、脆いポリマー樹脂、スチレン一舗水マレイン酸コポリマーおよびその塩、コロイドアルミナ、シリカのコロイド 感闇液、ポリビエルピロリドン、ポリアクリレート/ アクリル酸コポリマー、ビニルアセテート/ 無水マレイン酸コポリマー、カルボキシメチルセルロース、カルボキシル含有樹脂および水溶性メラミンホルムアルデヒド複合物を含む環束項1に配戯の処理組成物。
- 1 I. 基材に根水および協油性、耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を 接供する方法であって、 (a) 和記の基材を請求項!に記載の水性 処理溶液に接触させること、および (b) 処理された基材を周囲退 度にて乾燥させることの工程を含む方法。
- 1.2. 耐配の基材が繊維布帛、カーペット、コンクリート、紙、 皮革または木材である精球項!1に記載の方法。
- 13. 撥水および撥油性、耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を育する 処理された基材であって、前記の基材上に請求項 1 に配載の組成物 のコーティングを含む基材。

合であり、

(R¹),は、ポリ(オキシアルキレン)部分であって、R¹は2~4個の炭素原子を育するオキシアルキレン基であり、yは少なくとも4、好ましくは15~125であり、180以上でありうる整数(上式が個々の化合物の式である場合)または数(上式が混合物の式である場合)であり、

Bは水素原子または一価の末端有機基であり、

- B'はBまたは原子価結合であり、但し、少なくとも一つのB'が Z〜結合したR'基をもう一つのZと相互結合する原子価結合であ p
- Z' はBまたはB' およびR " が共有結合的に結合されている結合であり、
- s は少なくとも1の整数または数であり、25以上になることができ、
- tは少なくとも1の整数または数であり、80以上になることができ、
- wは!より大きい整数または数であり、30以上になることができる。)
- を有する請求項目に記載の処理組成物。
- 4. フルオロ脂肪族語含有ポリ(オキシアルキレン)化合物が3~20個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を含む請求項1に配数の処理組成物。
- 5. ポリ(オキシアルキレン)化合物が4~180個のエチレン および/またはプロピレン基を含む請求項1に記載の処理組成物。
- 6、前記のポリ(オキシアルキレン)化合物が
- (a) C, F,, SO, N (CH,) C, H, OCOCH = CH,
- (b) CH, = C (CH,) COO (CH, CH, O), Halv.

14. 基材が能権市吊、カーペット、コンクリート、紙、皮革または木材である請求項13に配載の処理された基材。

明細書

フルオロケミカル撥水性および撥袖性処理組成物

本発明は、優水および機能性並びに耐汚染性を離離および他の材料に付与するためのフルオロ脂肪疾患および耐汚染剤を含む処理組成物に関する。

更に、本発明は処理組成物の製造方法および処理組成物により処理された蓄材に関する。

布帛およびカーペット並びに種々の他の番材から再点およびシミを取り除く必要性は良く知られる。

橙水および橙油性を付与するためにフルオロ脂肪族基を含むフル オロケミカルにより紡績繊維を処理することは、暫くの間、知られ てきた。例えば、米国特許第3.574.781 号(ShermanおよびSmith)お よび米国特許第3.728.151 号(ShermanおよびSmith)は、少なくとも 2種の異なるセグメントを有し、その1種は高度にフッ素化され、 碌油性であり、もう一種は水溶媒和性または水和性であるブロック もしくはグラフトコポリマーまたはブロックおよびグラフトコポリ マーを含む比較的高分子量の材料を開示している。水熔媒和性また は水和性セグメントはエーテル酸素原子のような特徴的な溶媒和性 福性毒を含む複数の構造単位を含む。米国特許第3,816.167号 (SchultzおよびSherman)は、アルデヒド含有プレポリマーにより現 場架構したポリアルキレングリコールおよびフルオロ脂肪族コモノ マーの処理を適用し、洗濯の間に合成繊維にシミ取りをした。米国 特許第4.043,864 号(ShermanおよびSmith)は、(a) 非ピニル系フ ッ素を含まない重合性エチレン系不飽和モノマーから誘導される符 定の非水溶性付加重会体の少なくとも1つの相、および(b)少な

くとも3個の炎素原子のフルオロ脂肪族基を含む特定の非水溶性のファ素化された成分の少なくとも1つの相、を含む耐久性を持った
耐汚染性カーペットを提供するコーティングを開示している。フッ 気化された成分を生成するモノマーは、ジカルボン酸、グリコール、 ジアミン、ヒドロキシアミド等を含みうる。米国特許第4.264.484 号(Patel) は、非ビニル系フッ素を含まない重合性エテレン系不飽 和モノマーから誘導され、約25℃より高い少なくとも1つの主要な転移温度を有する非水溶性付加重合体、および25℃より高い少なくとも1つの主要な転移温度を有する非水溶性フルオロ脂肪族基ーおよび脂肪狭塩素一含有エステル、を含む液体のカーペット処理 組成物を開示している。しかし、このような処理組成物は、加熱のような処理工程が一般的に適用される紡績戦機のミル処理を主として意図している。

米国再発行特許第30.337号および米国特許第4.160.777 号 (Loudus)は、洗浄利相溶性有限フルオロケミカル化合物および再付 者防止剤、例えば、スチレンおよび無水マレイン酸の加水分解され たっポリマーのアンモニウム塩を含む組成物を開示しており、この組成物は、撥水および撥越性並びに耐汚染性を、紡績繊維とび紡績繊維を洗浄するためのこのような組成物を含む洗浄利溶液に付与し、洗浄すると同時に撥水および撥抽性並びに耐汚染性を前配の紡績繊維に付与する。

米国特許第3.654.244 号(Pittmanら) は、繊維材料に耐汚染性および汚染開放性の両方を付与するポリマーを開示している。このポリマーは、少なくとも2 種類の異なるモノマーのコポリマー生成物であり、片方は3~1.8 個の炭素数の過ファ素化された末端ペルフルオロアルキル基を含むアクリレートまたはメタクリレートの鈍油性を付与し、もう一方は特定の炭化水素アルコールのアクリレート

またはメタクリレートの観水性を付与する。

米国特許第3,787,351 号(0|son) は、充填利入りまたは制強合成 樹脂複合材中で混高剤として作用するオリゴマーを顕示しており、 このオリゴマーは可容化ポリ(オキシアルキレン)部分に架構した 複数のフルオロ新筋族基を有する。

米国特許第3.920.614 号(Kirimoto ら) は、少なくとも25重量 %の重合性フルオロアルキルモノマーおよび5~50重量%のポリ (オキシエチレン) 単位含有アクリレートまたはメタクリレートを共産合することにより製造される汚染物関放特性を有する 撥曲 および 撥水性コポリマーを開示している。このコポリマーは、任意にコモノマーおよび/またはアクリロニトリルもしくはメタクリロニトリルを含みうる。

米国特許第4.288,892 号(Soch)は、気泡安定剤としてフルオロ語
防務基置検ボリ(オキシアルキレン)ポリオールを用いて、高密度
または低密度および均一な気泡構造を育する開直または条軟なポリ
ウレタンフォームを製造することを開示している。

米国特許第4、859、754 号(Maekawaら) は、観水性部分としてポリオキシアルキレン顔を有しうる観水性部分および観曲性部分を有する両性モノマーおよびアクリレートまたはメタクリレートのポリフッ素化基含有モノマーを共量合することにより得られるポリフッ素化基含有コポリマーを含む撥水および撥曲剤を開示している。

米国特許第4,795.793 号(Amimoto 5) は、(a) 炭素飲 4~20 のペルフルオロアルキル基を有する重合性化合物による構成単位を30~90重量%、(b) アクリル酸またはメタクリル酸のシクロヘキシルまたはペンジルエステルによる構成単位を10~5 8 重量%、および、(c) ポリエチレングリコールジアクリレートおよび N~メチロールアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも

| 種による得成単位を 0 . 1 ~ 1 0 重量% 、の量で含むフッ素含有コポリマーを開示している。

米国特許第3.748.268 号(Loudas)は、低輝発性の炭化水業溶剤、水、果面活性剤、有機輔助溶剤および耐汚染剤を含む汚れおよびシミ除去剤として有用な安定な一相組成物を開示している。有機補助溶剤として用いられるのは、トリクロロエチレンまたはペルクロロエチレンのような塩素化アルキレン、またはベンゼン、トルエンおよびキシレンのような芳香族炭化水素である。有用な耐汚染剤は、脆いポリマー 樹脂、例えば、スチレン - 無水マレイン酸コポリマー、コロイドアルミナ、シリカのコロイド懸層液、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート/アクリル酸コポリマー、ビニルアセテート/無水マレイン酸コポリマー、カルポキシル含有樹脂および水溶性メラミンホルムアルデヒド酸合物を含む。

米国特許第3.901.727 号(Loudas)は、水性媒体中に(a)非油性で不枯着性残液に乾燥できる水分散性洗浄剤、(b)ステレンー無水マレイン酸コポリマーのアンモニウム塩でありうる水分散性有機カルボキシル含有材料、(c)水分散性ルイス塩蓋、(d) 亜鉛またはジルコニウム配位健体、および(e) 約p Hが8 で水分散性であるフルオロケミカル化合物を有する容器安定性の水無駅性アルカリ洗浄剤が酸性価を有し、撥水および撥油性を付与することができる番鉛またはジルコニウム塩を形成することを開示している。

米国特許第4,419.298 号(Falk)は、ジェムージペルフルオロアルキル基を有する酸のアンモニウムおよびアミン塩はセルロース系およびポリアミド系材料に撥油および撥水性を付与するのに有用であることを開示している。スチレンー無水マレイン酸ポリマーは、水熔性エマルジョン中で局所適用のために有用なジェムージペルフル

オロアルキル基合有酸のアンモニウムまたはアミン塩を含むサイジング剤として開示されている。

米国特許第4.107.055 号(Sukornick) は、スチレン一無水マレイン酸コポリマーのような蛮温より高いガラス転移温度を有するポリマー、イオン性非高分子フッ素化界面活性剤および担体を含む布帛コーティング組成物を記載している。

米国特許事 4.681.790 号(Fong)は、フルオロケミカル化合物A、 界面活性剤との使用効果を有することで知られるフルオロケミカル 化合物およびフルオロケミカル化合物B、フルオロ脂肪疾患含有ポ リ (オキシアルキレン) および水源和性溶剤を含む、 後水および機 油性並びに耐汚染性を付与するような処理組成物を配較している。

米国特許第4.888,782 号(Howells) はカチオン性および非イオン 性フルオロケミカルの混合物、フルオロケミカルポリ(オキシアル キレン) および/ または炭化水素非イオン性界面活性剤の配合物を 配載している。

米国特許第4.788.287 号および米国特許第4.792.354 号(Mastuoら)は、少なくとも二つの末端セグメントおよび1 つの中間セグメントを有し、800~20,000の分子量を育し、ここで、各々の末端セグメントは一CONH-結合基により結合される少なくとも一つのポリフルオロアルキル基を含み、中間セグメントは一分子中に少なくとも二つの~CONH-結合基を含むウレタンオリゴマーであり、前記の末端および中間セグメントは~CONH-結合基により結合されているような指水および接油性化合物を開示している。Nastuoらのウレタンオリゴマーは、更に銀水性分子鍼を含む。

上記の参考文献は、紡績観程に適用しうるフルオロケミカル化合物または処理組成物を開示している。これらの公知のフルオロケミカル処理制は、毒性および環境の立場からもはや許容されない塩素

化された溶剤を含むという欠点を有する。塩素化された溶剤を含まずに、環境上より許容できる処理剤は、不充分な撥水および撥施特性を有する。

本発明は、一つの懸様において、熱硬化の必要性なしに撥水、撥 植並びに耐汚染性および耐乾燥汚染性を繊維材料に付与するための 水性処理組成物を撥供し、前配の組成物は、

a) 0.3~30重量%の水溶性または水分散性フルオロ脂肪族基合有ポリ(オキシアルキレン)化合物、または、一つ以上の一個のフルオロ脂肪族落および一つ以上のポリ(オキシアルキレン)部分を有するこのようなポリ(オキシアルキレン)化合物の混合物を含む組成物であって、前配のフルオロ脂肪族基およびポリ(オキシアルキレン)部分はヘテロ原子含有基もしくは有機結合基またはこのような基の組み合わせにより結合されているような化合物または組成物、および、

b) 0.3~30重量%の固体で、不粘着性で、水溶性または水分 散性の耐汚染剤であって、組成物の乾燥時に基材を不粘着性で耐汚 染性にすることができる耐汚染剤、および、

c) *.

を含み、但し、収分(a)の収分(b)に対する比は1:20~2 0:[である。本組成物は、任意に80重量%までの少なくとも一種の環境上許容できる水混和性有機溶料を含む。

フルオロ脂肪族基含有ポリ(オキシアルキレン) 化合物は、フルオロ脂肪族オリゴマーまたはポリマー(以下、オリゴマーという語は、特に断らないかぎりポリマーを含む)であってよく、以下の一般式で表される。

ここで、

R。はフルオロ酸肪族基であり、

Z(t, R, および(R)),部分が共有結合的に結合されている結合であり、

(R¹),は、ポリ(オキシアルキレン)部分であって、R¹は2~4個の炭素原子を育するオキシアルキレン甚であり、yは少なくとも4、好ましくは!5~!25であり、180以上でありうる整数(上式が超々の化合物の式である場合)または数(上式が混合物の式である場合)であり、

Bは水素原子または一価の末端有機差であり、

B・はBまたは原子価結合であり、但し、少なくとも一つのB・が Z - 結合したR 。基をもう一つの Z と相互結合する原子価結合であ n

Z'はBまたはB'およびR'が共有結合的に結合されている結合であり、

s は少なくとも1の整数または数であり、25以上になることができ、

tは少なくとも)の整数または数であり、60以上になることがで

wは!より大きい整数または数であり、30以上になることができる。

式!!および!!!において、複数のR、基が存在する場合、それらは同一または異なっている。このことは複数のR¹、 B、 B¹および式!!!において複数の s、 y および t にも適用する。

R,は安定な、不活性の、無限性の、好ましくは一倍部分であり、 疎油性および頓水性の両方である。フッ素化されたオリゴマーは、 好ましくは2~25のR,基を含み、好ましくはオリゴマーの経費 量基準で約5~約30%、より好ましくは約8~約20%のフッ素を含み、フッ素は本質的にR、基中に存在する。R、は、好ましくは少なくとも3個の炭素原子、より好ましくは3~約20個の炭素原子および最も好ましくは約6~約12個の炭素原子を含む。R、は重合性のオレフィン系不超和がなく、任意に酸素、2個または8個の破費または選素のようなカテナリーへテロ原子を含むことができる。各々のR、は約40~約78重量%のフッ素、より好ましくは約50~78重量%のフッ素を含むことが好ましい。R、基の末端部分は充分にフッ素化された末端基を含む。この末端語は、好ましくは、例えば、CF、CF、CF、CF、CF、CF、CF、CF、CF、のような少なくとも7個のフッ素原子を含む。C、F、・・・・で要される過フッ素化された脂肪液差は、R、の数も好ましい思様である。

一般に、オリゴマーは約5~40重量%、好ましくは約10~30重量%の炭素に結合されたファ素を含む。もしファ素含育率が約10重量%より小さければ、実践的でない多量のオリゴマーを一般に必要とし、一方、ファ素含有率が約35重量%より大きければ、オリゴマーは俗解度が低すぎて有効ではない。

もしポリ(オキシアルキレン)蓋、(R.),、R³ が2~4個の炭素原子を育するオキシアルキレン基、例えば、一〇CH、CH、CH、一、一〇CH(CH:)CH。一、および一〇CH(CH:)CH(CH:)一であれば、前記のポリオキシアルキレン中のオキンアルキレン単位は、ポリ(オキシブロピレン)と同一であるか、またはヘテロ直鎖もしくは分枝鎖またはランダム分布したオキシエチレンおよびオキシプロピレン単位のブロックとして、扱いは、直接もしくは分枝類のオキシエチレン単位のブロックとして、現合物で存在する。

オキシプロピレン類は1以上の類状結合により遅られても、またはそれらを含んでもよい。 割配の類状結合が 3以上の原子値を有する場合、オキシアルキレン単位のプロックの分枝類を得るための手段を与える。オリゴマー中のポリ(オキシアルキレン) 茜は、同一であっても、異なっていてもよく、それらは野蓋であってもよい。ポリ(オキシアルキレン) 蓋の分子量は約500~2,500 およびそれ以上、例えば、100,000~200,000 またはそれ以上であってよい。

結合、乙および乙'の機能はフルオロ精防疾基、R』、ポリ(オ キシアルキレン) 部分、(R¹), 並びにBおよびB' をオリゴマ ー中にともに共有総合的に結合することであり、2および2′は 例えば、フルオロ脂肪族基の炭素原子が直接ポリ(オキシアルキレ ン) 部分に結合または巫紡している場合、原子価結合であってもよ い。 乙および乙'の各々は一つ以上の結合基、例えば、多価脂肪炔 および多価芳香族、オキシ、チオ、カルポニル、スルホン、スルホ キシ、ホスポキシ、アミンおよびそれらの祖み合わせ、例えば、オ キシアルキレン、イミノアルキレン、イミノアリーレン、スルホン アミド、カルボンアミド、スルホンアミドアルキレン、カルボンア ミドアルキレン、ウレタン、ウレアおよびエステルも含んでよい。 特定のオリゴマーの結合でおよびで、は、このようなオリゴマーの 製造の容易性およびその必要な前駆体の有用性に支配される。例示 の結合英乙はエチレン、イソプチレン、ヘキシレンおよびメチレン ジシクロヘキシレンのような2~20個の炭素原子を有するアルキ レン基、~CH, C, H, CH, ーおよび-C, H, CH, C, H . 一のような20個までの炭素原子を有するアラールキレン基、ト リレン、-C。H, (CH,) -のようなアリーレン基、- (C, H. O), C. H. - (ここで、yは1~約5までである) のよう

ポリアクリレートは特に有用なポリアルキレンの種類であり、それらは、例えば、フルオロ脂肪族基含有アクリレートとポリ(オキシアルキレン)アクリレート、例えば、モノアクリレートもしくはジアクリレートまたはそれらの混合物とのラジカル共重合により製造されうる。例えば、フルオロ脂肪族アクリレート、R,R*-〇,C-CH=CH,(ここで、R*は、例えば、スルホンアミドアルキレン、カルボンアミドアルキレンまたはアルキレン)、例えば、C,F,SO,N(C,H,)CH,CH,CCCH=CH,はポリ(オキシアルキレン)モノアクリレート、CH,年CHC(O)(R*)。OCH,と共重合してポリアクリレートオキシアルキレンを製造する。

本発明に有用なフルオロ脂肪族基合育ポリ(オキシアルキレン) (化合物およびその製造法の更なる説明は、米国特許第3.787.351 号 (Olson)、米国特許第4.288.892 号(Soch)、米国特許第3.854.244 号(Pittmanら)、米国特許第3.920.614 号(Klrimoto ら)、米国特許第4.681.790 号(Fong)、米国特許第4.795.793 号(Animotoら)、 米国特許第4.859.754 号(Waekawa ら) および米国特許第4.792.35 4 号(Wastuo ら) から知られる。

本発明の好ましい根様において、フルオロ野訪族基含有ポリ(オキシアルキレン)化合物は、3~20個の炭素原子を有するフルオロアルキル基を含み、ここで、ペルフルオロアルキル基が特に好ましい。

更に好ましい態様において、ポリ(オキシアルキレン)化合物は $4\sim1~8~0$ 個の、好ましくは $1~5\sim1~2~5$ 個のエチレンおよび/またはプロキレン番を含にうる。

フルオロ脂肪胺基含有ポリ (オキシアルキレン) 化合物中で最も 好ましい化合物は なポリオキシアルキレン族、およびこれらの蓋の種々の組み合わせである。このような蒸は、他のヘテロ部分(一〇一を除く)を含んでもよく、一S一および一Nーを含む。しかし、好ましくは乙は活性水素原子を有する治療なである。

上記の 乙 および 2 から、これらの結合は幅広く 種々の構造を有することができることが明らかであり、実際、いずれかが原子 価籍 合である場合、それは構造として存在しない。しかし、 乙 または 2 がどんなに大きくとも、フッ素含有量 (R, が存在する位置) は上記説明中の上記に示した範囲内であり、一般に、オリゴマーの 乙 および 2 の総合有量は、好ましくはオリゴマーの 1 0 重量 % より小さい。一価の末端有機基、 B は 2 を通してポリオキシアルキレン 番に共有結合的に結合されている基である。

Bの性質は変化しうるが、好ましくはそれは、オキシアルキレンの望ましい溶解度を確立する、または繊持するためにポリ(オキシアルキレン)部分を補足するものである。Bの蓋は水素原子、C。H、C(〇) - のようなアシル、メチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブロビル、メルカプトエチルおよびアミノエチルのようなアルキル、好ましくは低极アルキル、またはフェニル、クロロフェニル、メトキシフェニル、ノニルフェニル、ヒドロキシフェニルおよびアミノフェニルのようなアリールであってもよい。一般に、乙、Bは(R*),乙、B部分の50重量%より小さいであろう。

本発明に用いるフルオロ斯防族基金育オキシアルキレンポリウレタンは、種々の公知の方法、例えば、複合、ラジカルまたはイオンホモ重合または共重合により、溶液、懸濁または塊重合技術、(例えば、"Preparative Methods of Polymer Chemistry"、SorensonおよびCampbell、第二版、Interscience Publishers、(1988)を参照されたい。) を用いて製造されうる。

(a) $C_1 F_1 SO_2 N (CH_1) C_1 H_1 OCOCH = CH_1$

(b) CH, = C (CH,) COO (CH, CH, O) ...H (c) CH, = C (CH,) COO (CH, CH, O) ...COC

(c) $CH_1 = C(CH_1) COO(CH_1 CH_1 O) ... COC$ ($CH_1) = CH_1$

のボリ (オキシアルキレン) コボリマーであり、好ましくは a: (b+c) は l: lの重量比であり、b:cは3:lの重量比である。

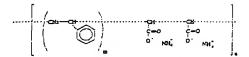
耐荷染剤は固体の不能着性の水溶性または水分散性材料であり、 組成物の乾燥時に基材を不粘着性および耐汚染性にすることができ る材料として定義される。耐汚染剤の混合物も用いられうる。

有用な耐汚染剤は、脆いポリマー街窗、例えば、スチレン一無水マレイン酸コポリマーまたはその塩(例えば、Atochem から入手可能なSMA (商價) 樹脂)、コロイドアルミナ(例えば、Vista Chemical Companyから入手可能なCatapal(商側) およびDispal (商課) アルミナ)、シリカのコロイド懸菌液(例えば、Nalco Chemical Companyから入手可能なNalco(商課)シリカ)、ポリピニルピロリドン、ポリアクリレート/アクリル酸コポリマー(例えば、Rohm and Haas から入手可能なRhoplex(同間) 樹脂)、ピニルアセテート/無水マレイン酸コポリマー(例えば、Konsantoから入手可能なVAMA樹脂)、カルボキシメチルセルロース、カルボキシル含有樹脂(例えば、B.P. Goodrichから入手可能なCarboset (商標) 樹脂) および水溶性メラミンホルムアルデヒド複合物を含む。

好ましい化合物はスチレン/無水マレイン酸樹脂の塩であり、スチレンおよび無水マレイン酸の低分子量共重合体である。スチレン /無水マレイン酸樹脂の塩はアンモニア水中で容易に加水分解され、 例えば、耐汚染剤として用いられる。

典型的な水溶液の化学構造は次の通りである。

 $m(t) \sim 3 \, \text{TBD}$, $n(t) \sim 8 \, \text{TBD}$.



これらの製品はAtochem からSMA(商標) 樹脂として市販されている。 環境上許容される水混和性有機溶剤は、もし用いられるならば、 好ましくは低い毒性、例えば、溶剤は好ましくは、ドイツでドイツ 排出抑制規制(TA~Luft)のクラス【 I または【 I 】に分類 されるような毒性を有する。

有機溶剤は、もし用いられるならば、好ましくは、適用の後に除 去できるように、ジエチルエーテル1に対して 2.000 より低い 適切な無発速度を有する。

有用な有機溶剤は、少なくとも部分的に水混和性であり、例えば、アルコール、水湿和性エーテル(例えば、ジエチレングリコールジェチルエーテル、ジロピレングリコール・フロピレングリコールジェチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、グプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールまたはプロピレングリコールのモノエチルエーテルの低級エステル(例えば、プロピレングリコールモノエチルエーテルの低級エステル(例えば、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート)であり、全て、Union Carbide、Dow Chemicalまた

せにより適用されうる。処理超成物は、優れた撥水および撥油性、 耐汚染性並びに耐乾燥汚染性を布帛、カーペット、コンクリート、 紙、皮革および木材に付与するために用いられる。

本発明は、更に次の実施例により例示され、ここで、全ての部は 特にことわらないかまり質量部である。

実施例に用いる出発材料は次のように製造される。

a) フルオロ難筋疾患含有ポリ (オキシアルキレン) 化合物 (成分A) は、次の成分を次の割合で混合することにより製造される。

重量比	成分
3 0	等量部のAおよびBモノマーの複合コポリマー
	であって、
	(A) C.F.,SO.N(CH,)C.H.OCOCH=CH, 並びに、
	(B)約分子量 4. 0 0 0 のポリエチレングリコ
	ール(Carbowax 4000) のメタクリレートエ
	ステルであって、
	(a)CH;=C(CH;)COO(CH;CH;O);,H および、
	(b)CH:-C(CH:)COD(CH:CH:O):.COC(CH:)-CH:
	を含むメタクリレートエステル
7	分子量約4.000のポリエチレングリコール
	(Carbowax 4000)
5 5	7 k
7	エチレングリコール
1	アセチート

b) 耐汚染剤

耐汚染剤、成分Bの15%固体溶液の製造の手順は、

- 敵しく攪拌しながら、533gの水を容器に入れ、100gのス

はHoechst から市販されている。有機熔剤の混合物も用いられうる。 更に、本発明の処理組成物は、効果を増加する、または物理的な 外観を向上する他の要素を含んでもよい。例えば、これらの組成物 は、組成物を使用に対してより適切にしたり、劣化または変質を受 けにくくする要素を含んでもよい。このような要素は、貯蔵および /または輸送容器の腐食を抑制するための亜硝酸ナトリウムおよび /またはモルホリンのような腐食防止剤、長期間貯蔵の間に貯蔵容 器の提出により起こる金属汚染を抑制するための商品名 "Verseno! (関係)"で市販されるようなキレート化剤を含む。

少量の添加剤、例えば、約1 重量%の3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール(商品名スルホニル61)、n-ペンタノール、またはシクロヘキサノールは貯蔵寿命を向上し、沈殿および沈降物を抑削するように組成物を安定化する。芳香剤、穀園剤材料、設泡剤等のような他の要素も加えられてもよい。

断規組成物の粘度は、種々の一般的な増粘剤、例えば、カルボキシメチルセルロース増粘剤、ヒドロキシブロビルメチルセルロース増粘剤、アクリレート増粘剤の添加により幅広い範囲に変更されてもよい。

本発明により処理される善材は、紡績繊維またはフィラメント、および仕上げされたまたは機物の繊維製品、例えば、布帛、カーペット、紙、台紙、皮革等を含む。布帛は、締および羊毛のような天然繊維から製造された布帛並びに、ナイロン、ポリオレフィン、アセテート、レーヨンアクリルおよびポリエステル繊維のような合成育機繊維から製造された布帛を含む。

本発明の処理組成物は、便利には鍛錬基材および他の表面に、噴 群、浸度、コーティング、パッディング、フォームもしくはローラ ーコーティング連用法、またはこれらの方法の2つ以上の組み合わ

チレン/無水マレイン酸コポリマー (Atochem Inc.から市販のSMA3 000)を加える。

- ゆっくりと水酸化アンモニウム (2 8 %) を 3 4 g 加え、若干の 発熱が起こる。

- 70~75℃に加熱し、温度を維持し、溶液になるまで行う。

室風に冷却した後、pHが8.5~9.3の約15%の活性耐汚染料を含む若干黄色い粘性溶液を得る。

本発明の実施例および比較例は、撥水および樹油性を評価する試 数布帛試料に用い、噴霧等級試験、耐研磨性試験および乾燥所染試 輸を行った。試験布息試験を次の表に単に説明する。

表を行った。典数市出版名では	くの女に上に使うする。	
盖材	重量/m * //	<u>くイル高さ</u>
錦/ビスコース	(50/50)280g	
Gobelin#1(100%紹)	326g	
Gobelin#1[(100% \$8)	320g	
コットン- フラット	186g	
コットン- パイル	565g	+ 1 cm
羊毛(100%)	520g	
アクリル(100%)	510g	† 2 n n
ポリエステル(100%)	229g	
ピスコース(100%)	335g	†0.5 mm
綿/アクリル	(60/40)310g	
綿/ ポリエステル	(65/35)227	
* Gobelin * 室内装飾材棉織包	市馬(woven colton up	noistery

試験方法を下記に記す。

fabric)

A. 撥水性試験(WR)

処理試料の耐水性汚染または撥水性を水/イソプロピルアルコー

ル試験を用いて測定し、処理された布帛の撥水性等級という言葉で
表現する。100%水/0% イソプロビルアルコール混合物 (最も
浸透しにくい試験混合物) のみにより浸透される、または耐性であ
る処理された布帛は、等級0を与えられ、0%水/100%イソプロビルアルコール混合物 (最も浸透し中すい試験混合物) に耐性で
ある処理された布帛は、等級10を与えられる。他の中間的な値は
他の水/イソプロビルアルコール混合物 (ここで、水/イソプロビルアルコールのパーセント量は各々10の倍数である)を用いて決
定された。結果は反復試験の平均として報告する。
複水性等級は、
30秒間の接触後に布帛に浸透しなかった、または適らした最も浸
透しやすい混合物に対応する。

B. 腹水性試験(OR)

処理されたカーペットおよび布帛試料の撥油性を米面繊維化学者および換色学者協会(American Association of Tertile Chemist and Colorists (AATCC)) 標準試験法NO. 118-1989 により測定する。この試験は積々の表面張力の油による処理された布帛への浸透に対する耐性を基礎とする。最も低い浸透性の試験油であり、鉱油の商品であるNujol(高額)のみに耐性である処理された布帛には呼級 1 を与え、一方、ヘブタン(最も高い浸透性の試験油)には8の値を与える。他の中間的な値は他の純粋な油または混合油を用いて下記のように決定される。

	標準試験液体
AATCC 撥油性	
等級数	租成物
1	Nujol (商課)
2	85:35 Nujol (商僚):ヘキサデカン70° P(21℃)

および図lに示すような"Overhead Lighting Arrangement" と比較 することにより行う。

乾燥汚染等級 5 はブランクに対する汚染が増加しないことを示し、 乾燥汚染等級 1 は通路な汚染を意味する。

E. 研磨撥抽性 (Abrasion Oil Repailency, AOR)

この試験は、研磨および磨耗に対する耐性を評価することにより 保理のためのフルオロケミカル仕上げの耐久性を測定する。この方 法は、特定の研磨法の後の仕上げの協施性を測定するための簡単で 素早い方法を提供する。

フルオロケミカル処理の研磨および磨耗に対する耐久性は、ATTCC クロックメーターモデルCM-I(Atlas Electric Devices Co.から入手可能)上でWETODRY TRI-M-ITE(商標)研磨紙NO.600(3M Company から市坂)を用いて、5cmx12.5cmの布帛試料を前後に20回、クランクを1秒間に1回転の速度で10回転をせることにより研磨して展定される。上記のOR檜油性試験を研磨された試料に行い、忌避性等級をAORとして報告する。

F. 污染物解放性試験 (Stain Release Test)

汚染剤を布帛上に5分間放置し、乾燥紙タオルで吸い取り、それから希釈された家庭用洗剤で(磨いて)洗浄し、水で(磨いて)混ぎ、室温で乾燥させた。残りの汚染物を341汚染物開放性等級のスケール(1 は過酷な汚染、 B は汚染がない)でその強度を評価した。 C. ウォークオン (Walk on)試験 (WOS)

この試験において、布帛試料および選択された対照試料を特定の 試験面積において通常の歩行にさらした。試験試料および対照試料 は、異なる汚染物の投度または汚染物への暴露に対応するような予 め決めた時間の後に取り除いた。これらの試験結果の等級は加速汚 染試験法に記載した等限と同様である。

行 残 干 ひ ひひか

3	η-ヘキサデカン	
4	η-テトラデカン	
5	n-ドデカン	
6	η-デカン	
7	n-オクタン	
8	α-ヘブタン	

等級化された撥袖性は30秒間の接触後に布帛に浸漉しなかった、または濡らした最も浸漉しやすい柚(または混合柚)に対応する。 C. スプレー等級試験(SR)

スプレー等級試験、即ち、処理された基材の水による層れに対する耐性をAATCC 試験法22-1977、「撥水性: スプレー試験」を用いて測定した。この測定法は米型職機化学者および染色学者協会(American Association of Textile Chemist and Colorists)および染色学者技術マニュアル、1977、53、245 に記載されている。試料は $0\sim100$ までのスケールで等級化され、0は基材の上部および下部表面の完全な漏れを示し、100は漏れがないことを示す。

D. 加速乾燥污染試験 (Accelerated Dry Soil test(ADS))

この加速乾燥汚染試験は、使用の間に乾燥汚染に抵抗する布帛の傾向を測定する。14cmx17cmのサイズの全4試料を、60個のフェルト直方体(i,5cm側面)を充壌した加速汚染試験機中で3M保準カーペット乾燥汚染物(3M Companyから市販)を用いて、10分間の遅起で汚染させる。汚染試験機から試料を取り出した後、過剰汚染物を圧縮空気でプローイングして除去する。評価は、「評価面接」("Evaluation Area":AATCC 試験法124-1984事照)における3以計行染等級厚紙(3M Soil Resistance Rating Board、3M Companyより人手可能)を、AATCC 試験法124-1984、セクション4.3

本発明は更に次の実施例により例示され、実施例中で特に指示が ないかぎり全ての部は重量基準である。

実施例1~8

本発明の組成物を表した記載する。成分AおよびBの量は上配に 製造した溶液の量である。表し中に記載する有機溶剤は下記の通り である。

BC :エチレングリコールモノブチルエーテル

PnP:プロピレングリコールモノーn-プロピルエーテル

 $P n B : \mathcal{T} \circ \mathcal{L} \cup \mathcal{T} \cup \mathcal{T} - \mathcal{L} - \mathcal{L} - \mathcal{L} - \mathcal{L} - \mathcal{L} + \mathcal{L} - \mathcal{L} + \mathcal{L} - \mathcal{L} + \mathcal{L} +$

PM : プロピレングリコールモノメチルエーテル PE : プロピレングリコールモノエチルエーテル DMM: プロピレングリコールジメチルエーテル

iPA:イソプロパノール

表!

奥施例	政分 A	成分B	有機將荆	水
	フルオロー	耐污染樹脂		
	ケミカル			
0	5.8	5		89.2
1	5.8	\$	2 5 B C	84.2
2	5 .8	5	2 5 P n P	54.2
3	5.8	5	5 0 D P M	39. 2
4	5.8	5	2 5 D P M	49.2
	5.8	5	15 P n B	
5	5, 8	5	2 5 PM	54.2

	5.8	5	10 P n B	
6	5.8	5	22.5 P E	59.2
	5.8	5	7.5 P n B	
7	5.8	5	1 0 B C	54.2
	5.8	5	2 5 D M M	
8	5 , B	5	44.61 P A	44.6

これらの溶液はコットンフラット、コットンパイルおよび羊毛布 **帛上に、約50%混測ビックアップで噴霧され、試料を試験する前** に周囲温度にて24時間放置乾燥させられた。撥油性、撥水性、ス プレー等級、研閱機油性および加速乾燥汚染をコットンフラット、 コットンパイルおよび羊毛布帛上で評価し、結果を表「】a、1Ⅰ bおよび!してにそれぞれ示す。

		表	!	I	þ	
(3	٠,	ኑ	ン	/<	1	ル)

<u>実施例</u>	OR	WR	<u>s r</u>	AOR	ADS
0	4	8	7 0	4	2
1	4	4	7 0	3	2.5
2	4	2	7 0	2	2
3	4	2	5 0	3	4
4	3	2	7 0	2	2.5
5	4	2	7 0	4	3
δ	5	4	7 0	4	3
7	0	2	7 0	0	3.5
8	3	2	7 0	2	3.5

表llc

表	I	Ī	a

		表IIa						(羊毛)			
	(コッ	トンフラ	ット)			與施例	OR	<u>W R</u>	SR	AOR	ADS
実施例	<u>0 R</u>	<u>W R</u>	<u>S R</u>	AOR	ADS	0	3	1	5 0	1	2. 5
0	8	8	5 0	5	2.5	1	6	3	7 0	3	2 .
1	6	1 0	7 0	5	2.5	2	5	1	7 0	i	2
2	5	7	5 0	4	2	3	8	4	7 5	5 +	3
3	8	1 0	7 0	6	3	4	4	3	7 0	1	2
4	5	9	7 0	4	2.5	5	5	2	7 0	1	1
5	5	в	7 0	5	2.5	6	6	3	7 0	5	,
8	6	В	5 0	5	4	7	4	4	7 5	3	2
7	3	9	5 0	3	4	8	4	3	7 0	^	2
8	5	5	5 0	4	4	•	•	•	, 0	v	ა

実施例 8~ | 3

次の実施例において、フルオロポリマー(成分A)の耐汚染剤 (成分B)に対する比を表「llに示すように変化させた。

表】」」

実 疏 例	成分 A	成分 B	有機溶剤	水
9	2. 50	11.67	10Pn8/25PM	50. 83
1 0	3. 33	10.0	10Pn8/25PM	51.6
1 1	4.16	8.33	10Pn8/25PM	52.5
1 2	5.00	8. 67	10Pm8/25PM	53.3
1 3	6.67	3.33	10PnB/25PM	55.0

これらの溶液は異なる布帛試料上に噴霧され、周囲温度で乾燥さ せられ、実施例!~8のように試験された。コットンフラット、コ ットンパイルおよび羊毛布帛での試験結果を表「Va、【Vbおよ びJVcに示す。

表】Va

	. (コッ	トンフラ	y		
実 疑 例	<u>0 R</u>	WR	SR	AOR	ADS
9	3	4	5 0	2	3
1 0	4	8	5 0	2 +	3
1 1	4	9	5 0	3	2.5
1 2	5	9	5 0	4	2, 5

1 3 5 9 50 5 2.5

妻iVb

-	•	•	-	

	(コッ	トンパイ	ル)		
実 施 例	OR	WR	<u>s R</u>	AOR	ADS
9	3 -	1	7 0	1	4
0 1	4	2	7 0	1	4
1 1	4	2	7 0	3	3.5
i 2	4	2 ÷	7 0	4	2.5
1 3	5	4 -	75	4	2.5
		表IVc			
		(羊毛)			
夷岛 例	OR	WR	S R	AOR	ADS
9	4	1	5 0	0	2.5
) 0	5	2	7 0	1	2
1 1	4 +	8	7 0	1	2
1 2	8	3	7 0	2	2
1 3	6	3	7 0	1 +	1.5

実施例14~20

本発明の組成物が積々の市帛基材上で優れた性能を有し、更に、 全体の性能が、トリクロロエタンをベースとする配合物と同等か、 またはより優れていることを示すために、実施例14~20におい て、実施例 5 に記載の組成物を表Vに示す欄々の布帛盖材上に適用 し、実施例1~8に記載したように試験した。結果を表Vaに示す。 比較例A~Gにおいて、これらの基材は、

1 9 85 σ $c_8 F_{17} S O_2 N (CH_3) c_2 N_6 NHCO CH_2 S LU .$

10部のC4H90C0CH=CH2

の反応生成物であり、実施例14~20のように1、1、1-トリクロロエタン中0、7%固体として与えられたフルオロケミカルウレタンアクリレートターポリマーにより処理された。処理された蓄材は実施例14~20のように試験された。結果を表Vbに示す。

		表Va				
実施例	基材	<u>0 R</u>	WR	<u>s</u> R	AOR	ADS
1.4	アクリル	6	3	50	5	3
15	ポリエステル	6	3	50	6	3.5
16	ビスコース	6	3	70	5	3.5
17	ポリエステル/ 縞	8	4 ÷	50	2	3
18	ピスコース/ 綿	5	3	70	2	2
19	Goblin I	5	4	70	3	2.5
20	Goblin ![5	4	70	4	3.5

		表Vb				
比較例	基材	OR	w R	SR	AOR	ADS
Α	アクリル	5	5	75	5	3
В	ポリエステル	4	7	70	3	2
С	ビスコース	5	6	75	1	2

(Kool aid)	8	7	7	8	6
169-	7, 5	7	7	6	7
マヨネーズ	7.5	6	8	8	8
DMO	8	6	8	6	7
からし	8	7	7	8	6
ケチャップ	8	8	8	8	8
カレー	6	3	6	8	3
チョコレート	8	7	8	8	

		表V!	Ь		
奥施例	2 8	2 7	2 8	2 9	3 0
布帛	編/	綿/ポリ	終/ビス	Geblin	Geblin
污染物	アクリル	エステル	<u> </u>		11
ワイン	В	8	4	8	8
コーヒー	7	7	4	8	8
シー(Thee)	7	8	7	8	6
ジュース	8	8	7	8	8
コーラ	8	8	7	8	8
クールエード	•				
(Kool aid)	7	8	5	7	8
バター	8	7.	8	8	8.5
マヨネーズ	8	7	8	8	8
DMO	6	4	3	6	3
からし	8	7	8	8	7.5
ケチャップ	8	7	8	8	8
カレー	8	6	2	5	6
チョコレート	8	7	7	8	7

						•
D	ポリエステル/ 綿	2	3	50	0	1
Е	ビスコース/ 綿	4	10	70	3	2
F	Goblin [4	5	70	3	2.5
G	Coblin II	3	4	75	1	2

実施例21~30および比較例H~Q

撥袖性、撥水性および耐乾燥汚染性の他に室内装飾品処理の重要な特徴は、その「汚染物解故」特性である。処理された室内装飾材料布帛の場合、汚染物が容易に除去されることができれば非常に育利である。

汚染物開放特性を評価するために、実施例 2 1 ~ 3 0 では 1 0 種の異なる室内装飾材布席を実施例 5 の組成物 (表 1 参照) により実施例 1 ~ 8 のように処理した。これらの処理された布帛を、それから 1 3 種の異なる種類の再築物 (油性、水性およびピスコース汚染剤) で汚染させた。汚染物開放性の結果を表 V J a および V 1 b に 示す。

		爱V I a	1		
実 施 例	21	22	2 3	2 4	2 5
布帛	コットン	コットン		ポリ	ビス
<u> 汚染物</u>	パイル	フラット	アクリル	エステル	<u> コース</u>
ワイン	8	7	7	8	8
コーヒー	8	8	8	8	7.5
シー(Thee)	8	8	8	8	6.5
ジュース	8	8	8	8	8
コーラ	8	8	8	8	8
クールエー	F				

		表VIII	3		
比較例	<u>H</u>	<u>1</u>	<u>J</u>	<u>K</u>	<u>L</u>
布帛	コットン	コットン		ポリ	ビス
污染物	パイル	フラット	アクリル	エステル	コース
ワイン	5	3	3	6	2
コーヒー	8	8	3	8	4
シー(Thee)	8	4	5	8	3.5
ジュース	6	8	4	8	7
コーラ	8	8	7	8	7
クールエート	ĸ				
(Kool aid)	7	3	6	7	1
パター	6	7	7	7	3
マヨネーズ	8	8	8	8	7
DMO	3	2	2	3	1
からし	3	3	3	7	4
ケチャップ	3	4	4	8	6
カレー	2	2	2	5	i
チョコレート	2	3	5	5	

		表VI	l b		
比較例	<u>M</u>	N	<u>o</u>	<u>P</u>	Q
布帛	#4/	綿/ボリ	綿/ビス	Geblin	Geblin
<u> 汚染物</u>	アクリル	エステル	コース	<u> </u>	11
ワイン	6	1	4	7	6
コーヒー	7	4	4	7	8

· 待表平6-509146(10)	特表	平吊	-509	146	(10)
-------------------	----	----	------	-----	------

√ − (Thee)	8	1	7	8	в
ジュース	8	8	7	8	6
コーラ	8	7	7	8	8
クールエード					
(Kool sid)	6	7	5	8	8
159-	8	1	8	6	6
マヨネーズ	8	6	8	8	7
DMO	2	1	3	2	3
からし	3	6	8	3	7
ケチャップ	3	7	8	3	8
カレー	2	4	2	2	3
チョコレート	2	3	7	5	3

実施例31および比較例R~S

本発明の組成物を通常の歩行の下で、一定の試験面積で試験した。 数 V 1 J 1 に本発明の組収物により処理した年毛布帛(5 2 0 g / m 1)の「ウォークオン」の結果を示し、耐汚染樹脂なし(比較例 R)、処理なし(比較例S)を示す。

		表Vij	ì		
実 過例·比較例	処理	組成物		<u>w</u> 0	<u>s</u>
. 3 1	5.	8 成分 A			
	5	成分B			
	2 5	PM			
	1 0	PnB			
	54. 2	水		5	
R	8.3	成分A			
					_
3 2	5	4	7 0	4	3
ប	0	0	0	0	2
		表iXc			
		(羊毛)			
実施例	OR	WR	S R	AOR	ADS
T	3	3	7 0	3	1
3 2	8	3	7 0	5	2 .
11	Λ.	U	٨	0	1

数「Xa、」Xbおよび IXcから、本発明の組成物が結および平毛布帛上で、米国特許第4.681.790 号の組成物より優れた性能を有することを示す。

突施例33および34

要者に示すように、市販のポリオキシアルキレン化合物を本発明 の超成物中で評価した。

	表》	ζ		
	成分 A	成分B		
	フルオロケミカル	耐污染性		
実施例	ポリオキシアルキレン	谢 96	有機溶剂	<u>*</u>
3 3	5. B Zonyl 7910#	5	25 BC	64.2
3 4	5.8 AG-780**	5	50 PnB	39.2
*Zonyl 7	910 はポリオキシアルキレ	ン部分を含む	シフルオロケ	ミカル
ポリウレ	タン(DuPont より入手可能	E)		

**AG-780は米国特許第3.920.814 号によるフルオロ脂肪族差含有ポ

2 5 PM i 0 PnB 56.7 水 3~4 S 処理なし 3

乾燥汚染等級 5 は、歩行を受けなかった布帛に比較して汚染物の増加がないことを示す。

実施例32および比較例T~U

コットンフラット、コットンパイルおよび羊毛布席を、本発明の 現施例 8 の組成物(実施例 3 2) および米国特許第4.881.790 号 (Pong)の実施例 1 0 (比較例T) を用いて実施例 1 ~ 8 のように処理し、試験した。比較例 Uでは、布帛は処理しなかった。コットンフラット、コットンパイルおよび羊毛の結果を表 J X a 、 I X b および I X c にそれぞれ示す。

丧	I	Х	a
---	---	---	---

	(コッ	トンフラ	ット)		
宴施例/比較例	<u>0 R</u>	WR	SR	AOR	ADS
T	3	0	0	l	3
3 2	8	8.	5 0	5	4
U	0	0	0	0	2
		表IXb			
	(コッ	トンパイ	ル)		
実施例/比較例	<u>0 R</u>	<u>W R</u>	SR	AOR	ADS
T	2	1 +	5 0	1	3

リオキシアルキレン化合物(Asahi Glassより入手可能)

組成物は実施例1~8に記載のように布帛に適用した。結果を表 Xla、XlbおよびXlcに示す。

		表 X I a			
	() ,	・トンフラ	ット)		
实施例	<u>0 R</u>	WR	SR	AOR	<u>a d s</u>
3 3	2	3	5 0	2	4
3 4	5	2	0	4	3
		表X!b			
	(コッ	トンパイ	ル)		
实 施 例	<u>0 R</u>	<u>W R</u>	SR	AOR	ADS
3 3	1	1	5 0	0	3
3 4	4	2	7 0	3	3
		表XIc			
		(羊毛)			
赛 皓 例	<u>0 R</u>	WR	<u>\$ R</u>	AOR	ADS
3 3	7	2 .	7 0	4	3
3 4	6	2	7 0	4	3

本発明の確々の改善および変更は本発明の範囲を逸説することな く当露者に明らかであろう。 国 原 詞 登 報 告 PCT/US 92/05531

			والا معالمين أعمالها أعمالها والم	101703 32703331
		T MATTA (V		
terretry w		CANADAM (IPC) or to both reduction		
Int.C1.	S DOGN15/27	7; DO6H15/53;		D06N15/263
	D06N15/42	3; DO6M11/45;	DOGH11/79;	DO6H15/05
IL PETADO M	*******			
IL VULLE OF			Harrison I would	
			Opphoto total	
-	Pre-		OBMOTE IN IN	***
int.C1.	5	D06M		
		Describer Service of the Errori deal state Descri	pilir ijos Mjelema Dromadiska 1907 iju jedroti is Dr Piaki Sasrikal ^d	
		TO SE RELEVANT		Education Claim Na.JJ
-	Chann of De		Authority of greatest and beliefed in	Edwar to Clabs May
٧	EP.A.O 3	12 964 (ASAHI GLASS	COMPANY LTD.)	1-14
	180 DAGS	4, 1fau 25 - 1fne	47: claims:	1
	examples			1
	4 US.A.	859 764 (MAEKAWA T	AKASHIGE ET AL)	1
		****		1
Y		29 898 (E.1. DU PON	IT DE NEMOURS	1-14
	AND COM			ľ
	30 Augus	4, line 10 - line	Il; cleins	
۲ I	115 A T C	40 369 (WILLIAM JOH	W CHARGERS)	1-14
'		ery 1976		1
		whole document		
.	118 4 4 5	60 687 (ROBERT W. B		1
^		ber 1985	,	•
· .		whole document		
1				
			-/-	•
'4'			"The frame printed of a printed of the printed of t	r the lawrenteened Alling I we grip of high application left ple or Group admitylish the
T ===		del es er efer de loursature	"E" demonst at persons step makes in consideral services in the services of the services in the services of the services	and the district products to
77 444		Complete our principle of higher) to the posterior of the of higher than the specifical?	Printers on Printers and	A. A
				A 10 to 10 t
~ <u>;</u>	- pated yer	o Do notermanni Alog date but naman	(1) design plant of the same	
N. CERTON				
Desc of the Ac		r Jaret Lard	Day of better of on a passed	rand have given
	ZD DCT06	ER 1992	2 9, 10, 92	
increased 5	araba Asbara,		Signam of June 2000	•
	EUROPE	N PATENT OFFICE	BLAS V.	
			1	

TOUGHOY CONSIDER TO BE SERVICE OF THE PROPERTY SCOPED MARKET TOUGHT AND THE SECOND MARKET THE SECOND MARKET TOUGHT AND THE SECOND MARKET THE SECOND MARKET

图 祭 調 爱 報 告

US 9205531 SA 62054

This same fails the patient healty contains release in the point descences utted to the observational innerestional standard report. The outsiders are at management in European Patient Office COST file on The Company of the Cost Office of th

Parties decisional shall be annual require	~		7	7-1
EP-A-0312964	26-04-89	JP-A- AU-A- US-A-	1108290 2404188 4859754	25-04-89 20-04-89 22-08-89
EP-A-0329899	30-08-89	AU-A- JP-A- US-A-		15-05-89 28-05-90 19-03-91
US-A-3940359	Z4-02-76	Kone		
JS-A-4560487	24-12-85	None		
EP-A-0016658	01-10-80	CA-A- JP-A- US-A-	1170384 55132768 4317859	03-07-84 15-10-80 02-01-82
P-A-0195323	24-09-86	JP-B-		24-01-92
		JP-A- US-A-	\$2007782 4695488	14-01-87 22-09-87

フロントページの続き

(72)発明者 アレワート、キャシー アメリカ合衆国、ミネソタ 55133-3427、 セントボール、ボスト オフィス ボック

ス 33427

(72)発明者 コッペンズ, ダーク アメリカ合衆国, ミネソタ 55133 - 3427, セントボール, ポスト オフィス ポック ス 33427

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第5区分 【発行日】平成12年1月18日(2000.1.18) 【公表番号】特表平6-509146 【公表日】平成6年10月13日(1994.10.13) 【年通号数】 【出願番号】特願平5-502300 【国際特許分類第7版】 D06M 15/277 C08L 33/14 71/02 C09K 3/18 102 D21H 19/20 [FI] D06M 15/277 C08L 33/14 71/02

手 铁 拍 正 条

102

平成11年6月25E

特许库民官 節位山 墓 志 数

C09K 3/18

D21H 19/20

1. 事件の表示

平成5年時內里報502200日

ユ 物正をする言

名等 ミネンタ マイニング アンド マニュファクチャリング リンパニー

a代理人

住命 〒105-18423 東京海地区北ノ門三丁目3音19 地ノ門11はビル 青月汽港港海等部所 電話 07-5479-1800 RP 京城市(1778)17石 田 は 高流波響

(博止対象委員名 .

明細書および請求の範囲

5 植正対象項原名

長期著名よび解決の問題

6 単正の円容

() 1) 疾病素物も質素で〜17行程にて立た。1,2~30重要系の一般病染を1人 あるのな、「休息ままたは水のは長の、一つ以上の一値のフルオラ和病患基とよ び一つ以上のボリ(オキシアルキレン)感分を買するフルオロ投稿基金をプラ(オキシアルキレン)化合物、または、このようなポリ(オキシアルキレン)化合 物の混合物できな組成物であって、前記フルオロ転筋気蓋およびボリ(オキシア ・ 斗キレン) 節党はヘテロ航子会有基もしくは有意符合基またはこのような場の収 ろ合わせにより結合されている化合数学たは遺数例、 0.3~30重量%、

と)関係で、不信着性で、本席色または水光型性の耐汚原剤であって、純成功の乾燥に重視を不動性で見汚染性にすることができる耐汚吸剤、0.3~30年量

□) 明行言系も異点経行に!(() ·)、ℓ((())、ℓ'E')、↓ · . . . さある のケ「(() ·)、ℓ (((')、ℓ'B') . | . . . と補正します。

当) 朔知音系『賈冥J2万屋に『シラミッの』とむるのだ「別な」と辞正し エン

6) 用知者有7百分つ~4行日はよび近14~15行日に「が共写結合的に時合されている統合であり、とおるのか「モガダ協合で終介している終合があり」とおるのか「モガダ協会で終介している終合所であり」と加正します。

√) 野脚片的 7 真決26行目に「我水社」とおものを「総水性」と指正します。

1)四水の韓国を別紙の通り韓正します。

1. 私で各種の以降

BROBE

1 🗸

関次の庭用

- 1. 資本および撥面性、耐労免性並びに開乾減汽衆性を破壊材料に付与するための水性複響組成物であって、新記組成物は、
- a) 水名社または水分散性の、一つ以上の一値のフルさり間的放高もよび一つご 上のボリ(オキシ下ルキレン)等分を付するフルオロ特別表現含有ポリ(オギシ アルイレン)化合物、または、このようなポリ(オキシアルキレン)化合物の混 合物を含む選集等であって、阿尼フルギロ経防疾者なよびポリ(オキシアルキレン)部分がヘテロ泉子会存基もし(は有機結合基またはこのような基の組合合わせにより結合されているような化合物または制成物、0.3~30重量所、および、b) 遅体で、不秘者性で、水溶性または水分数性の耐冷降剤であって、超収物の比当時に集材を不能着性で耐汚染性にすることができる耐汚染剤、0.3~30重量 光、および、
- c) *、

を含み、ほし、取分(a)の成分(b)に対する比は1:20~20:1であるような健康物。

- 2. 60重量分以下の少なくとも一種の機械上許存できる水資和性有機活動を含む消水項1にご載の処理組成物。
- 3. フルオコ脂肪原基合育ポリ(オキシアルキレン)化合物が一般式、
- (R +) + 2 ((R²) + 2° B) + 11
- [(R ,) , f ((R), f'B') ,) . [1]
- 《风中、
- Rıはフルオロ脂肪製造であり、
- とは、R, ビよび(R'), 部分を共有結合で結合している結合面であり、
- (R*)。は、オリ (オキシアルキレン) 部分であって、R*(は2~4個の枚業 原子を育するオキシアルキレン基であり、yは少り(としょ、好ましくは15~12 5 であり、 180以上でありうる豊政 (上式が何々の化合物の式である場合) また は数(上式が退合物の式である場合) であり、
- Bは水面原子または一併の米昭白機器であり、
- B'はBまたは菓子を結合であら、但し、少なくとも一つのB'はZに轄会した
- よび(b)処理された基材を周囲場底にて覚録させることの工程を含む方法。
- 18. 新記基材が職権市局、カーペット、コンフリート、低、皮革または不付である情味項11に記載の方法。
- 13. 南水および海油性、耐汚染性並びに耐乾油汚染性を育する処理された基材であって、耐起基材上に環水項上に配像の額成物のコーティングを含む基材。
- 14. 蓋材が繊維布帛、カーペット、コンクリート、磁、皮革または木材である 調水項13に記載の処理された差材。

- X³ 基を別の2と年互貼合する以下価格合であり、
- 2 : は日またはB : および R * を共有符合で結合している結合部であり、
- まは少なくとも1の整数または数であり、25以上になることができ、
- (は少なくとも)の質数または数であり、60以上になることができ、
- wは1より大きいを数または数であり、30以上になることができる。) を育する請求項(に記載の処理組成物。
- 4. フルオロ行動装品含有ポリ(オキシアルキレン)化合物がすー20個の政策 原子を対するフルオロアルキル基を含む情報項目に記載中枢連組成物。
- 5. ポリ(オキシアルキレン)化合物が1~150 個のエチレンおよび/または プロビレン器を含む物球項1に記載の処理組成物。
- B. 前記まり(オキシアルキレン)(化合物の
- (a) C.F., 20, 4(0H,)C.X. 000CE -- CR.
- (b) CH₂ = C(CH₂)COD(CK₂CH₂O) ⋅⋅ H ಸು ⊉ U ⋅
- (e) $CE_x = C(CH_x)COO(CH_xCH_xO)_{x,x}COO(CH_y) = CH_x$
- のコポリマーである油水項1に記載の処理組成物。
- 7. a: (b+c) の重量比が | : | であり、b: cが3: | である欝求項 | に記載の処用紙転物。
- 8. 水流和性有情活劇が低い器性および引大性重びに適用後に除去されるるように適切な遅発速度を有する積束項2に記載の処理規模物。
- 6. 本流を持有機消割がアルコール、水煮和性エーテル、グリコールエーテル 、「モノアルキルニーテル、エチレングリコールもしくはプロビレングリコール)の低級スステル、およびそれらの流を物である資本項2に記載の処理組織物。
- 10. 前汚資品が、使いポリマーな店、スチンン・最大でレイン取コポリマーおよびその塩、コロイドアルミナ、シリカのコロイド発泡液、ポリビニルビロリドン、ポリアクリレート/下カリルはコポリマー、ビニルアセテート/和水マレイン数コポリマー、カルボチシメデルセルロース、カルボチシル含有相限のよび水料性メラミンホルエアルデヒド輸合物を合む前項項」に配載の及覆値成体。
- 1)、基材に最大および静能性、耐存染性並びに開発機構染性を提供する方法であって、(a) 前記基材を確求項1に記載の木件約算店液に供給させること、お